

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК РАЗЛИЧНЫХ МИНЕРАЛОВ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ИОНОВ As^{5+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

Мартемьянов Д.В., Галанов А.И., Юрмазова Т.А.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Томск, e-mail: martemdv@yandex.ru

В статье проведено исследование процесса сорбции неорганических ионов из водных растворов, различными природными минеральными сорбентами: гематит, магнетит, пирит, глауконит и ильменит. Определены характеристики природных минеральных сорбентов: величины удельных поверхностей и удельный объём пор. По значениям эффективности сорбции неорганических ионов были выбраны два сорбента, это пирит и глауконит. На выбранных минералах получены изотермы сорбции ионов Ni^{2+} , As^{5+} , Cr^{6+} , которые аппроксимируются уравнением Лэнгмюра, и рассчитаны значения максимальных сорбционных емкостей. Для увеличения сорбционной ёмкости глауконит и пирит были модифицированы оксигидроксидом алюминия. На основании полученных данных сделаны выводы о возможности использования выбранных природных минеральных сорбентов и их модифицированных аналогов для извлечения вышеперечисленных ионов из водных растворов.

Ключевые слова: мышьяк, изотермы адсорбции, хром, очистка воды, минерал, сорбция, никель

DETERMINATION OF SORPTION CHARACTERISTICS OF DIFFERENT MINERALS IN EXTRACTING COMPOUNDS OF HEAVY METALS FROM AQUEOUS MEDIA

Martemyanov D.V., Galanov A.I., Yurmazova T.A.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: martemdv@yandex.ru

The results of the inorganic ions sorption by mineral sorbents have been presented. The specific surface area and pore volume hematite, magnetite, pyrite, glauconite and ilmenite have been measured by BET method. Pyrite and glauconite showed the best efficiency of the sorption of inorganic ions. For these minerals sorption isotherms Ni^{2+} , As^{5+} , Cr^{6+} have been measured. The isotherms are perfectly approximated by the equation of Langmuir. The maximum sorption capacities were calculated from the equation. To increase the sorption capacity, glauconite and pyrite have been modified by aluminum oxyhydroxide. The obtained data allowed as to conclude that glauconite and pyrite are the most convenient for extract ions from aqueous solutions.

Keywords: arsenic, adsorption isotherm, chrome, water purification, mineral, sorption, nickel

Одной из наиболее актуальных проблем, стоящих перед человечеством, является проблема чистой воды [4]. Возрастающие требования к качеству процессов водоочистки делают актуальным поиск новых более экологических и экономичных методов. Анализ опубликованных работ по применению природных минеральных сорбентов при очистке воды показывает актуальность и практическую значимость этих объектов [8–10]. Адсорбционные процессы с использованием природных минеральных сорбентов всё больше находят применение в связи с возможностью их использования в процессах водоочистки вследствие их низкой стоимости и в то же время относительно высокой сорбционной ёмкостью [1–3]. Обзор периодических изданий по сорбционным процессам на природных минералах показал, что данные процессы изучены слабо, и это направление требует более детального исследования [4–6]. На основании полученной информации необходима более полная разработка научных основ использования природных сорбентов в водоподготовке.

В настоящей работе объектом исследования служили природные минеральные сорбенты: гематит, магнетит, глауконит, ильменит, пирит. **Целью** данной работы явилось изучение сорбционных возможностей природных минералов по отношению к As^{5+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} для дальнейшего использования их в качестве сорбентов в процессах водоочистки.

Материалы и методы исследования

Исследования проводили на образцах природных минеральных сорбентов: гематит, магнетит, глауконит, ильменит и пирит, которые измельчали в агатовой ступке и просеивали через сито 0,1 мм. Для экспериментов были взяты сорбенты с фракцией менее 0,1 мм. С целью увеличения удельной поверхности и придания дополнительных сорбционных свойств данным минералам проводилась модификация поверхности сорбентов оксигидроксидом алюминия.

При модификации образцов природных минералов использовали последовательность следующих операций: измельчение исходных минералов, просеивание и отбор фракции с размерами менее 0,1 мм, пропитка полученной фракции водной суспензии алюминиевого порошка в щелочной среде с последующей промывкой, фильтрацией и сушкой.

Для оценки структурных характеристик сорбционных материалов использовали метод тепловой десорбции азота. По данным измерения оценивали площадь удельной поверхности ($S_{уд}$) и значения удельного объема пор (P) образцов с использованием анализатора «СОРБОМЕТР М».

Сорбция ионов Ni^{2+} , Cr^{6+} , As^{5+} проводилась в статическом режиме на природных и модифицированных оксигидроксидом алюминия минералах. Изотермы сорбции ионов определяли в интервале исходных концентраций ($C_{нач}$) до 0,1–100 мг/л. Для получения изотерм сорбции навески сорбента массой (m) 0,2 г заливали 25 мл раствора (V) с различной начальной концентрацией (C_0) адсорбатов. При достижении сорбционного равновесия через сутки раствор отделяли от сорбента центрифугированием при 10000 об./мин. и определяли равновесные концентрации адсорбатов (C_p). Равновесные концентра-

ции ионов Ni^{2+} , Cr^{6+} , As^{5+} определяли методом фотоколориметрии с соответствующими реактивами: Ni^{2+} с диметилглиоксимом ($\lambda = 440$ нм), Cr^{6+} с дифенилкарбазидом ($\lambda = 540$ нм), As^{5+} с молибдатом аммония ($\lambda = 740$ нм).

Сорбционную емкость (мг/г) рассчитывали по формуле:

$$A_p = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}$$

Результаты исследования и их обсуждение

В табл. 1 представлены некоторые физико-химические параметры природных минералов: химический состав, удельная поверхность и удельный объем пор.

Таблица 1

Химический состав и структурные характеристики минералов

Минерал	$S_{уд}$, м ² /г	P, см ³ /г	Химический состав	Сорбционные характеристики		
				Cr ⁶⁺ , мг/г	As ⁵⁺ , мг/г	Ni ²⁺ , мг/г
Гематит	10,6	0,005	Fe ₂ O ₃	0,8	1,0	1
Магнетит	1,78	0,001	Fe ₃ O ₄	0,6	0,1	1,25
Глауконит	30,7	0,013	(K, H ₂ O) (Fe ³⁺ , Al, Fe ²⁺ , Mg) ₂ [Si ₃ AlO ₁₀](OH) ₂ · nH ₂ O	0	0	2,5
Ильменит	1,0	0	FeTiO ₃	0,4	1,5	1,5
Пирит	0,62	0	FeS ₂	2	3,45	0,6

Как видно из таблицы, представленные сорбционные материалы имеют малый объем пор и относительно невысокую удельную поверхность. Исходя из этого, можно предположить, что при очистке воды с использованием природных минералов не будут сказываться внутридиффузионные процессы, что может положительно влиять на скорости достижения сорбционного равновесия. В то же время низкое значение удельной поверхности может сказаться на величине максимальной сорбционной емкости.

В работе определена эффективность сорбции различных природных минералов, при извлечении ионов As^{5+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} . Как видно из табл. 1, наиболее хорошие сорбционные свойства при извлечении ионов хрома и мышьяка показал минерал пирит, а по никелю минерал глауконит. На данных сорбента были получены изотермы сорбции (рис. 1) из которых была определена максимальная сорбционная емкость, рассчитаны константы адсорбции (рис. 1, а). Изотермы были обработаны в координатах уравнения Лэнгмюра и Фрейндлиха. Полученные изотермы хорошо аппроксимируются урав-

нением Лэнгмюра (рис. 1, б, табл. 2), это свидетельствует о том, что адсорбция локализована на отдельных адсорбционных центрах с образованием мономолекулярного слоя. Крутой восходящий фронт полученных изотерм свидетельствует о хемосорбционном и (или) ионообменном характере взаимодействия [7] ионов с поверхности сорбционных материалов.

Для возможного увеличения сорбционной емкости пирит и глауконит были модифицированы активным компонентом (AlOOH). Эффект увеличения сорбционной емкости при модификации оксигидроксидом алюминия широко известен и неоднократно использовался различными исследователями [7] в целях увеличения сорбционной активности различных материалов. На рис. 2 представлено ЭМ-изображение модифицированного глауконита. На приведенной фотографии на поверхности носителя видны иммобилизованные наночастицы оксигидроксида алюминия в виде иголок. Очевидно, модификация природных минералов должна приводить как к изменению структурных характеристик минералов, так и к сорбционной емкости.

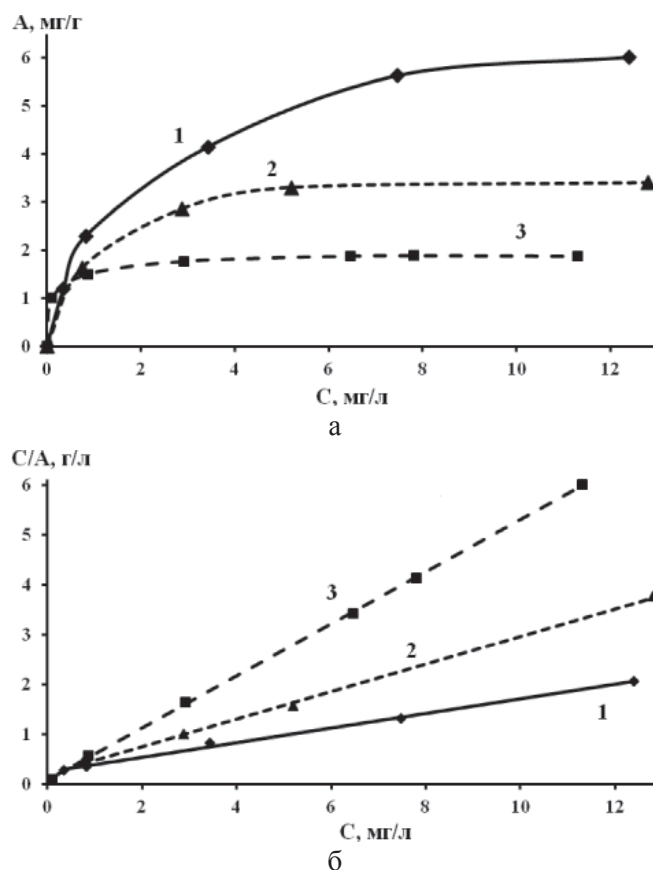


Рис. 1. Изотермы адсорбции (а), линейризованные формы изотерм адсорбции (б):
1 – ионов As^{5+} ; 2 – ионов Ni^{2+} ; 3 – Cr^{6+}

Таблица 2

Данные по адсорбции ионов (результаты обработки изотермы Лэнгмюра и Френдлиха)

Изотерма	Адсорбционные характеристики								
	As^{5+} пирит			Cr^{6+} пирит			Ni^{2+} глауконит		
Лэнгмюра	A_{∞} , мг/г	K , л/г	R^2	A_{∞} , мг/г	K , л/г	R^2	A_{∞} , мг/г	K , л/г	R^2
	6,9	0,35	0,9952	1,9	6,76	0,9993	3,6	1,3	0,9985
Френдлиха	K	$1/n$	R^2	K	$1/n$	R^2	K	$1/n$	R^2
	2,2	0,45	0,9655	1,44	0,14	0,9567	1,33	0,27	0,882

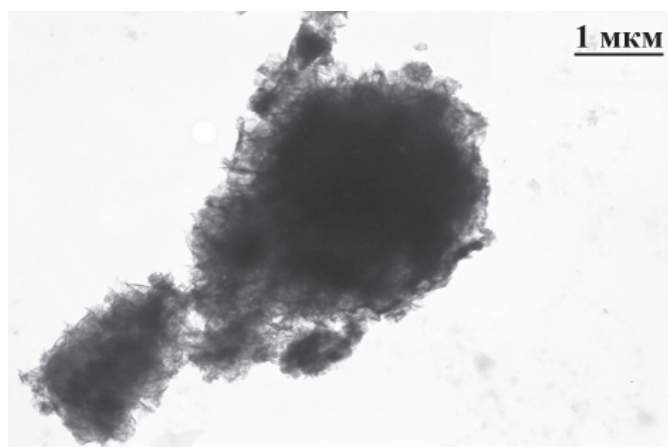


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение глауконита, модифицированного оксидом алюминия

Действительно, согласно, данным приведенным в табл. 3 и 4 наблюдается увеличение как удельной поверхности образцов,

так и удельного объема пор, с увеличением количества активного компонента в сорбенте при увеличении AlOOH от 2,3 до 24,1 %.

Таблица 3

Структурные и адсорбционные характеристики пирита, модифицированного AlOOH

Обозначение образца	Содержание AlOOH, % масс.	$S_{уд}$, м ² /г	P, см ³ /г	Сорбционные характеристики		
				Cr ⁶⁺ , мг/г	As ⁵⁺ , мг/г	Ni ²⁺ , мг/г
P0	0	0,62	0	1,88	3,45	0,63
P1	2,5	0,54	0	1,6	3,6	0,13
P2	5,4	1,59	0,01	1,4	3,9	0,124
P3	10,8	5,8	0,002	1,28	5,1	0,12
P4	17,4	12,6	0,005	1,22	5,7	0,12
P5	23,8	12,4	0,005	1,25	6,0	0,13

Таблица 4

Структурные и адсорбционные характеристики глауконита, модифицированного AlOOH

Обозначение образца	Содержание AlOOH, % масс.	$S_{уд}$, м ² /г	P, см ³ /г	Сорбционные характеристики		
				Cr ⁶⁺ , мг/г	As ⁵⁺ , мг/г	Ni ²⁺ , мг/г
G0	0	30,7	0,013	0	0	2,55
G1	2,3	37,8	0,016	0,06	0,5	3,26
G2	5,3	40,3	0,017	0,14	0,78	3,2
G3	10,2	37,8	0,016	0,25	0,96	3,3
G4	17,6	47,4	0,02	0,5	1,4	3,3
G5	24,1	61,4	0,026	0,7	1,7	3,3

Исследование эффективной сорбции ионов на модифицированных образцах показало, что модификация оксигидроксидом алюминия приводит к увеличению сорбционной емкости по As⁵⁺, Cr⁶⁺ как для пирита, так и для глауконита (табл. 3, 4). В тоже время для сорбции ионов никеля наблюдается снижение адсорбционной активности по сравнению с индивидуальным пиритом, а для модифицированных образцов глауконита – к незначительному росту сорбционной активности (табл. 4). Согласно приведенным сорбционным данным, можно утверждать, что модификация пирита и глауконита оксигидроксидом алюминия положительно сказывается на сорбционных характеристиках по отношению к ионам мышьяка и хрома вследствие увеличения удельной поверхности сорбентов. В тоже время снижение сорбционной емкости (табл. 3) по ионам никеля связано с блокировкой активных центров поверхности пирита оксигидроксидом алюминия.

Выводы

1. Исследованы адсорбционные свойства группы природных минералов (пирит, магнетит, гематит, ильменит, глауконит) по отношению к ионам As⁵⁺, Cr⁶⁺, Ni²⁺. Показа-

но, что минерал пирит проявляет высокую сорбционную емкость по отношению к ионам As⁵⁺ (6,9 мг/г), Cr (1,9 мг/г), а минерал глауконит показывает хорошую сорбционную ёмкость по ионам Ni²⁺ (3,6 мг/г).

2. Процесс адсорбции описывается уравнением Лэнгмюра, что свидетельствует о мономолекулярном характере адсорбции на активных центрах поверхности.

3. При модификации минеральных сорбентов оксигидроксидом алюминия наблюдается увеличение сорбционной активности по отношению к ионам As⁵⁺ как для глауконита, так и для пирита. Для образца пирита наблюдается снижение общей сорбционной емкости по ионам никеля с увеличением содержания оксигидроксида алюминия.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. Бузаева М.В., Письменко В.Т., Климов Е.С. Очистка поверхностных вод с помощью природных сорбентов // Естественные и технические науки. – 2010. – № 1. – С. 115–116.
2. Бузаева М.В., Калюкова Е.Н., Климов Е.С. Сорбционные свойства опоки, доломита и шунгита по отношению к катионам никеля // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53. – № 6. – С. 40–42.

3. Природные сорбенты СССР / У.Г. Дистанов, А.С. Михайлов и др. – М.: Недра, 1990.
4. Климов Е.С., Калокова Е.Н., Бузаева М.В. Сорбционные свойства природного сорбента опоки по отношению к катионам никеля // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83. – Вып. 6. – С. 1026–1028.
5. Кроик А.А., Шрамко О.Н., Белоус Н.В. Очистка сточных вод с применением природных сорбентов // Химия и технология воды. – 1999. – 21, № 3. – С. 310.
6. Левченко М.Л. Состояние сырьевой базы и возможности использования глауконитов в России // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2008. – Вып. 2. – 24 с.
7. Савельев Г.Г., Юрмазова Т.А., Шахова Н.Б. Сорбция ионов As^{3+} , As^{5+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} из водных растворов на поверхности наноразмерного волокнистого оксигидроксида алюминия // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2011. – Т. 53. – № 3. – С. 36–39.
8. Очистка воды цеолитсодержащей породой / Е.А. Сухотина, М.В. Бузаева, Ф.Ф. Халиуллин, А.В. Худяков, Е.С. Климов // Естественные и технические науки. – 2010. – № 6. – С. 618–619.
9. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Наукова думка, 1975. – 340 с.
10. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – Киев: Наука, 1981. – 172 с.
4. Klimov E.S., Kaljukova E.N., Buzaeva M.V. Sorbционные свойства природного сорбента опоки по отношению к катионам никеля // Zhurnal prikladnoj himii. 2010. T. 83. Vyp. 6. pp. 1026–1028.
5. Kroik A.A., Shramko O.N., Belous N.V. Ochistka stochnyh vod s primeneniem prirodnyh sorbentov. // Himija i tehnologija vody. 1999. 21, no. 3. pp. 310.
6. Levchenko M.L. Sostojanie syr'evoj bazy i vozmozhnosti ispol'zovaniya glaukonitov v Rossii // Mineral'nye resursy Rossii. Jekonomika i upravlenie. 2008. Vyp. 2. 24 p.
7. Savel'ev G.G., Jurmazova T.A., Shahova N.B. Sorbcija ionov As^{3+} , As^{5+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} iz vodnyh rastvorov na poverhnosti nanorazmernogo voloknistogo oksogidroksida aljuminija // Izv. vuzov. Himija i himicheskaja tehnologija. 2011. T. 53. no. 3. pp. 36–39.
8. Suhotina E.A., Buzaeva M.V., Haliullin F.F., Hudjakov A.V., Klimov E.S. Ochistka vody ceolitsoderzhashhej porodoy // Estestvennye i tehnicheckie nauki. 2010. no. 6. pp. 618–619.
9. Tarasevich Ju.I., Ovcharenko F.D. Adsorbicija na glinistyh mineralah. Kiev: Naukova dumka, 1975. 340 p.
10. Tarasevich Ju.I. Prirodnye sorbenty v processah ochistki vody. Kiev: Nauka, 1981. 172 p.

References

1. Buzaeva M.V., Pis'menko V.T., Klimov E.S. Ochistka poverhnostnyh vod s pomoshh'ju prirodnyh sorbentov // Estestvennye i tehnicheckie nauki. 2010. no. 1. pp. 115–116.
2. Buzaeva M.V., Kaljukova E.N., Klimov E.S. Sorbционные свойства опоки, доломита и шунгита по отношению к катионам никеля // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2010. Т. 53. no. 6. pp. 40–42.
3. Distanov U.G. Mihajlov A.S., i dr. Prirodnye sorbenty SSSR. M.: Nedra, 1990.

Рецензенты:

Сечин А.И., д.т.н., профессор кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности, Институт неразрушающего контроля, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Ильин А.П., д.ф.-м.н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Институт физики высоких технологий, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.